Über die Elektronen-Emission von glühenden Metalloxyden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

VON

FELIX JENTZSCH

aus KÖNIGSBERG i. Pr.

AKAD. LANDW. INST.

Tag der Promotion: 20. Juni 1908.

199

Referenten:

Professor Dr. A. Wehnelt.
Professor Dr. M. Planck.

Dissertationen — Druck und Verlag Carl Arnold, Berlin-Wilmersdorf,
Hohenzollerndamm 3
Preußischestraße 8.

I. Frühere Beobachtungen und Theorien.

§ 1. Elektronen-Emission.

Die seit dem 18. Jahrhundert bekannte Tatsache, dass glühende Metalle Elektrizität zu zerstreuen vermögen, kann man am einfachsten in folgender Weise nachprüfen. Das zu untersuchende Metall wird in Form eines Drahtes innerhalb eines Metallzylinders angeordnet und durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht. Stellt man zwischen Draht und Zylinder eine Potentialdifferenz her, so tritt eine elektrische Strömung vom einen zum anderen auf, deren Richtung und Grösse ausser von der Potentialdifferenz noch abhängen von der Temperatur, dem Material, der Vorgeschichte und dem Oberflächenzustand des Drahtes und von Druck und Natur des umgebenden Gases.

Nach zahlreichen Beobachtungen[1]) verliert bei Atmosphärendruck der Draht, solange er niedere Temperaturen, bis zur Rotglut, hat, eine positive Ladung schneller als eine negative, während bei sehr hohen Temperaturen beide gleichmässig zerstreut werden. In der Sprache der Ionentheorie würde dies bedeuten, dass der Draht bei niederen Temperaturen vorwiegend positive Ionen, bei hohen beide Ionenarten aussendet. Im Vakuum hingegen überwiegen negative Ionen.

J. J. Thomson[2]) zeigte, dass die positiven Strom-

[1]) Vergl. Literaturzusammenstellung bei J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. Sec. ed. p. 188. 1906.

[2]) Phil. Mag. (5) **48**, 547, 1899.

träger, die im Vakuum von einem erhitzten Platindraht und ebenso von einem heissen Kohlefaden ausgehen, sehr grosse Masse besitzen. Es sind wohl nicht allein Moleküle, sondern Aggregate von sehr vielen Molekülen, ja ganze Stücke Platin, bezw. Kohle, die also durch die Erhitzung zu schneller Zerstäubung gebracht werden. Die negativen Stromträger dagegen ergeben für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ denselben Wert, der bei Kathodenstrahlen gefunden wurde. Man muss demnach annehmen, dass bei sehr hohen Temperaturen und sehr tiefen Drucken negative Elektronen aus dem Metall austreten.

§ 2. Sättigungsstrom.

Herrscht nun in der Nähe des glühenden Metalls kein elektrisches Feld, so verlangsamen diese Elektronen, die mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit herauskommen, hauptsächlich infolge der rückziehenden Kräfte der von ihnen erregten Influenzladungen und aus anderen Ursachen (vergl. pg. 38) ihre Bewegung sehr rasch, bis sie in einem gewissen Abstande vom Metall zur Ruhe kommen. So wird sich an der Oberfläche des Metalls eine Grenzschicht ausbilden, in der infolge eines statistischen Gleichgewichts die Dichte der Elektronen konstant bleibt. Um den glühenden Draht herum wird eine „Wolke negativer Elektrizität“ entstehen. Im folgenden sei immer angenommen, dass die Elektronen ohne sich zu molisieren zum Zylinder hinübereilen.

Hält man den Draht auf einem negativen Potential, so wandert ein gewisser Teil der Elektronen zum Auffangezylinder hin. Während anfangs bei steigendem Potential auch der von den Elektronen getragene Strom steigt, lässt sehr bald dies Anwachsen nach. Wenn er einen konstanten Wert erreicht hat, nennen wir den Strom gesättigt. Die Definition des Begriffes Sättigungsstrom liegt also nur in der Beobachtungstatsache $\frac{d\,J}{d\,V} = O$. Elektronentheoretisch würde dies bedeuten, das sich

ebensoviel Elektronen an der Leitung des Stromes beteiligen, wie vom Draht in das Vakuum übertreten.

Im allgemeinen wird die Stromdichte (elektrostatisch gemessen) dargestellt durch die Gleichung:

$$i = e\,[n_1\,v_1 + n_2\,v_2]$$

wo e das elektrische Elementarquantum, n_1 und n_2 die Zahl der positiven bezw. negativen Ionen in der Volumeinheit an einer bestimmten Stelle und v_1 und v_2 die entsprechenden Geschwindigkeiten sind. Sie hängt also ausser von der Zahl auch von der Geschwindigkeit der geladenen Teile ab. Im Falle des oben beschriebenen Sättigungsstromes aber, der ja von bewegten Ladungen nur eines Vorzeichens getragen wird, ist

1. $$I = e\,N$$

wobei I die auf die Oberfläche des Drahtes bezogene Stromdichte und N die Zahl der von der Flächeneinheit des Drahtes in der Zeiteinheit ausgehendes Elektronen bedeuten. Eine Veränderung der Stromstärke muss dann also immer — vorausgesetzt, der Strom bleibt gesättigt — auf einer Änderung in der Zahl der entweichenden Elektronen beruhen. Die Geschwindigkeit wird vom Draht zum Zylinder sich zwar sehr stark ändern, auf die Grösse des Stromes aber ganz ohne Einfluss sein.

Ob ein Elektron aus dem Draht entweichen kann, hängt davon ab, ob die kinetische Energie seiner senkrecht zur Oberfläche gerichteten Geschwindigkeitskomponente grossgenug ist, die an der Oberfläche wirksamen hemmenden und rückziehenden Kräfte zu überwinden.

Die Zahl der bei verschiedenen Metallen entweichenden Elektronen hängt also ab von ihrer Konzentration im Metall, ihrer kinetischen Energie und der Grösse der hemmenden Kräfte. Die Beobachtungstatsache, dass der Strom mit der Temperatur steigt, führt man darauf zurück, dass die kinetische Energie eines einzelnen Elektrons mit der Temperatur steigt und also immer mehr Elektronen die Grenzarbeit leisten können.

§ 3. Richardson's Formel.

Drude [1]) machte die Voraussetzung, dass sich die Elektronen im Metall, wie die Moleküle eines idealen Gases verhalten, insbesondere, dass ihre kinetische Energie proportional der absoluten Temperatur sei und dass dieser Proportionalitätsfaktor denselben Wert wie für die Gasmoleküle habe.

O. W. Richardson [2]) hat unter diesen Voraussetzungen, genau wie in der kinetischen Gastheorie, mit Hülfe des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, zuerst die Zahl der Elektronen berechnet, die durch eine zur Oberfläche parallele Ebene treten und dann denjenigen Bruchteil dieser Zahl bestimmt, dessen senkrecht zur Oberfläche gerichtete Geschwindigkeitskomponente einen gewissen kritischen Wert übersteigt. So findet er für die Zahl der in der Sekunde von einem cm^2 des glühenden Körpers ausgehenden Elektronen die Bezeichnung:

2. $$N = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}} \; e^{\frac{-\Phi}{RT}}$$

dabei bedeuten n die Zahl der Elektronen im cm^3 des Metalls, T die absolute Temperatur, Φ die Arbeit, die ein Elektron beim Durchsetzen der Oberfläche leistet, m seine Masse und R die „Gaskonstante für ein einzelnes Elektron."

Diese letztere definiert er durch die Gleichung:

$$p.\ V = R.N.T.$$

Dieselbe Gleichung gilt aber auch für die Konstante k der Boltzmann'schen Beziehung: [3])

$$S = k.\ \log.\ W. + \text{Const.},$$

die die Entropie mit der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes verbindet. Die Gaskonstante für ein einzelnes Elektron ist also identisch mit der Konstanten k des Planck'schen Strahlungssetzes. (vgl. pg. 27.)

---

[1]) Ann. d. Phys. **1.** 566, 1900.
[2]) Phil. Trans. **201.** 516, 1903.
[3]) Planck, Vorlesungen über Wärmestrahlung. Form. 203, S. 137.

Für den Sättigungsstrom folgt aus der Richardson'schen Gleichung: [1])

$$3. \qquad J = n e \sqrt{\frac{R}{2 \pi m}} \sqrt{T} \, e^{\frac{-\Phi}{RT}}$$

Nimmt man mit Richardson an, dass die Arbeit Φ im wesentlichen elektrischer Natur ist, gibt es eine das Entweichen der Elektronen hindernde Potentialdifferenz an der Grenze des Metalls, bei deren Durchlaufen das Elektron die Arbeit Φ leistet. Aus der Gleichung

$$4. \qquad \Phi = e \, \delta\varphi$$

kann man demnach diesen Potentialsprung $\delta\varphi$ in Volt berechnen.

Richardson selbst und nach ihm H. A. Wilson, [2]) A. Wehnelt [3]) und einige andere zeigten, dass ihre Beobachtungen in der Tat durch eine Gleichung von der Form:

$$5. \qquad J = A \sqrt{T} \, e^{\frac{-B}{T}}$$

sehr gut dargestellt werden.

Über die Bedeutung der Konstanten B sind alle Untersuchungen einig gewesen, — dass sie nämlich proportional der beim Durchsetzen der Oberfläche geleisteten Arbeit sei.

Über die Bedeutung der Konstanten A hat aber eine lebhafte Diskusion stattgefunden. H. A. Wilson fand, dass der von Platin abgegebene Strom ausserordentlich von der Reinheit der Oberfläche des Drahtes abhängt und, je reiner diese ist, um so kleiner wird. Hauptsächlich okkludierter Wasserstoff schien nach seinen Versuchen an der Stromleitung beteiligt zu sein, so dass die Konstante A, die ja zweifellos der Zahl der leitenden Ionen entspricht, der Menge des okkludierten Wasserstoffs proportional sein sollte. Es gelang Wilson den von Platin abgegebenen

[1]) Es sei hier daran erinnert, dass die Richardson'sche Ableitung nur gilt, falls die Strombewegung der Elektronen im Metall (als Heizstrom) klein ist gegen ihre ungeordnete Wärmebewegung.

[2]) Phil. Trans. **202**, 243, 1903.

[3]) Ann. d. Phys. **14**, 425, 1904.

Strom auf 1/250000 des von Richardson gemessenen herabzudrücken.

Als Resultat der Gegeneinwendungen von Richardson können wir heute annehmen, dass durch Wasserstoff nur die an der Oberfläche zu leistende Arbeit vermindert wird und die Konstante A unabhängig vom Druck ist, solange dies auch für den Strom gilt, dass sie also tatsächlich der Dichte der Elektronen proportional ist. Die meisten Gase verhalten sich übrigens in dieser Hinsicht neutral.[1])

§ 4. Andere Theorieen.

Eine interessante Stütze für die Richardson'sche Theorie bildet es, dass eine Beziehung zwischen Strom und Temperatur von der gleichen Form auch noch auf verschiedene andere Weise gefunden werden kann. So bestimmt J. J. Thomson[2]), ohne von den Methoden der kinetischen Gastheorie Gebrauch zu machen, zuerst die Dichte der Elektronen ausserhalb des Drahtes, die mit der innerhalb des Drahtes im Gleichgewicht steht. Die Zahl der vom Draht austretenden findet er dann als das Produkt aus dieser Dichte in die mittlere Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche. Er erhält auch für die Konstanten denselben Ausdruck wie Richardson.

Während diese beiden Ableitungen auf speziellen elektronentheoretischen Vorstellungen beruhen, ging H. A. Wilson[3]) rein thermodynamisch vor, indem er das Entweichen der Elektronen aus dem Metall mit dem Verdampfen einer Flüssigkeit verglich und demnach als Grundlage seiner Rechnung die Clapeyron'sche Gleichung benutzte. Hiernach ist die Verdampfungswärme:[4])

$$r = T\,[v_1 - v_2]\,\frac{dp}{dT}$$

wo v_1 dass Volumen der gasförmigen, v_2 dasjenige der

---

[1]) Dass Wasserstoff eine Ausnahme macht, mag unter anderm daran liegen, dass er dem Platin in der Spannungsreihe sehr nahe steht.

[2]) l. c. p. 199.

[3]) l. c. S. 258.

[4]) Planck, Thermodynamik, 2. Auflage S. 139. Form. 111.

flüssigen Phase ist. Vernachlässigt man dies letztere und führt für das Volumen des Gases aus der Zustandsgleichung ein:

$$v_1 = \frac{RT}{p}$$

so ergibt sich;[1])

$$r = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

Die „Verdampfungswärme der Elektronen" setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen, von denen einer der inneren, einer der äusseren Arbeit entspricht. Die innere Arbeit ist sicherlich von der Temperatur abhängig z. B. in der Weise:

$$Q = Q_0 + qT$$

dann ist also:

$$r = Q + pv = Q + RT$$
$$r = Q_0 + [R + q]\,T$$

und wir erhalten endlich:

$$\left[\frac{Q_0}{T^2} + \frac{R+q}{T}\right] dT = R\,\frac{dp}{p}$$

Integriert ergibt dies:

$$p = C.\,T^{1+\frac{q}{R}}\,e^{\frac{-Q_0}{RT}}$$

hierin enthält C eine willkürliche Konstante und p ist der Dampfdruck der Elektronen über dem Draht. Bedingung für das Zustandekommen dieses Gleichgewichtsdruckes ist nun, dass die vom Metall ausgehende Elektronenzahl gleich der Anzahl ist, die von aussen auf das Metall treffen. Sei N diese Zahl pro Sekunde und cm^2 und $\overline{v}$ ihre mittlere Geschwindigkeit, so üben diese Elektronen den Druck aus:

$$p = \text{const. } N.\ \overline{v}$$

Nun ist $[\overline{v}]^2$ proportional der absoluten Temperatur, dann wird:

$$p = \text{const. } N.\ T^{1/2}$$

---

[1]) Planck, l. c. S. 141. Form. 112.

Also ist die Zahl der entweichenden Elektronen:

$$N = A.\, T^{\frac{1}{2} + \frac{q}{R}}\, e^{\frac{-Q_0}{RT}}$$

Wie die Form dieser Gleichung zeigt, hat das Exponentialglied überwiegenden Einfluss, daher ist es erklärlich, dass es bei der Schwierigkeit der ganzen Untersuchungen bisher nicht gelungen ist, für q einen bestimmten Wert zu erhalten, man kann also $Q = Q_0$ d. h. unabhängig von der Temperatur annehmen.

Setzen wir jetzt noch an Stelle der Verdampfungswärme Q für ein Mol den Wert Φ für ein einzelnes Elektron ein und beziehen auch die Gaskonstante darauf, so geht diese thermodynamisch abgeleitete Gleichung genau in die Richardson'sche Formel über:

$$N = A.\, T^{1/2}\, e^{\frac{-\Phi}{RT}}$$

Endlich sei noch bemerkt, dass sich ganz allgemein der Verlauf einer chemischen Reaktion, möge sie reversibel sein oder nicht, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellen lässt durch eine Gleichung von der Gestalt: [1])

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \ln T + f[T]$$

also $$K = \text{Const.}\, \varphi[T]\, e^{\frac{A}{T}}$$

wo $\varphi[T]$ sich langsamer ändert als das Exponentialglied.

§ 5. Metalloxyde.

A. Wehnelt [2]) zeigte nun, dass nicht nur die Metalle sondern auch eine Reihe von Metalloxyden — vor allem die der Erdalkali-Metalle, die Fähigkeit besitzen, Elektronen auszusenden. Die Ströme, die er erhält, sind etwa tausendmal so gross, wie die von Richardson, steigen aber im übrigen in genau derselben Weise mit

[1]) Nernst, Theoret. Chemie. 5. Auflage. S. 659.
[2]) Ann. d. Phys. **14**. S. 425, 1904.

der Temperatur an, wie es die Formel verlangt. Wehnelt vermutete, dass die Fähigkeit zur Aussendung negativer Elektronen allein den wirksamen Metalloxyden zuzuschreiben sei, und dass die Metalle (Platin) auf denen das Oxyd sich befindet, nur als Träger dienen, ohne selbst zu der Emission wesentlich beizutragen.

O. W. Richardson[1]) vertritt dagegen die Anschauung, dass die Oxyde eine sekundäre Rolle spielen und in derselben Weise wie dies Wasserstoff in H. A. Wilson's Versuchen tut, nur die zum Entweichen der Elektronen aus dem Metall erforderliche Energie herabsetzen. Zwischen den Elektronen zu beiden Seiten der Grenze Metalldraht-Oxydschicht soll ein wahres Gleichgewicht bestehen.

Durch ganz neuerdings veröffentlichte Versuche von Fritz Deininger[2]) scheint aber wohl die Ansicht von Wehnelt bestätigt zu sein. Deininger fand bei glühenden nicht mit Calciumoxyd bedeckten Drähten aus Platin, Kohle, Tantal und Nickel für die beiden Konstanten der Formel je einen für den betreffenden Stoff charakteristischen Wert. Wurden aber die Drähte mit Calciumoxyd überzogen, waren in allen vier Fällen die Werte für die Konstanten A und B die gleichen. Wir müssen daher annehmen, dass nicht ein die Arbeit Φ herabsetzender Einfluss des Oxyds eine erhöhte Emissionsfähigkeit des überzogenen Drahtes hervorruft, sondern dass das Calciumoxyd selbst die negativen Elektronen aussendet.

Da es also gar nicht auf die Träger sondern nur auf die Oxyde selbst ankommt, untersuchte Verfasser quantitativ die Emission von cr. 20 verschiedenen Metalloxyden in der Erwartung einen etwaigen Zusammenhang zwischen der Elektronenemission und anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oxyde zu finden.

II. Die Messungen.

§ 6. Gefäss.

Das zu den Messungen benutzte Rohr zeigt Ab-

[1]) Jahrb. d. Radio-Aktivität **1**. S. 300. 1904.
[2]) Ann. d. Phys. **25**. S. 285. 1908.

bildung 1. In einem Kahlbaum'schen Schliff ist an einer starken Platindurchschmelzung ein cr. 2 mm dicker Messingstab befestigt, der am Ende eine geschlitzte Klemmschraube trägt. In diese werden oxydbedeckte Platindrähte eingespannt und am andern Ende durch ein in gleicher Weise befestigtes Messingstück beschwert. Dieses taucht in einen Quecksilbernapf, der mittels einer starken Platindurchschmelzung als Stromzuführungsstelle dient. Der Messingzylinder (Durchmesser 23 mm) kann durch einen seitlich eingeschraubten Messingstift aufgeladen werden.

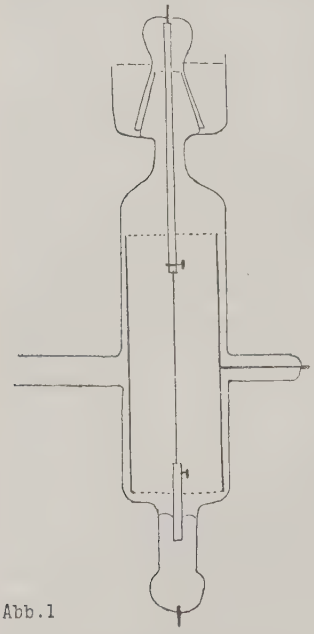


Abb. 1

Diese Ausführungsform bietet den Vorteil, sehr schnell Drähte auswechseln zu können und gestattet es vor allem, — bei sorgsamer Ausrichtung des ganzen Gefässes, — den Draht vollkommen grade und koaxial zum umgebenden Zylinder anzubringen. Letzteres ist von grosser Wichtigkeit, da bei nicht ganz koaxialen Drähten Änderungen im Potentialverlauf auftreten können, die eventuell die ganze Erscheinung komplizieren. Verläuft nämlich der Draht an einer Stelle sehr nahe dem Zylinder, — wie dies in den Röhren von O. W. Richardson und H. A. Wilson meist der Fall war, — kann dort eine so grosse Feldstärke auftreten, dass Stossionisation stattfindet. Diese wird vermieden, wenn die freie Weglänge kleiner ist, als die Entfernung d e r Stelle vom Draht, deren Potentialdifferenz gegen den Draht gleich der Ionisierungsspannung ist. Der Potentialgradient ist dicht am Draht am grössten und steigt bei nicht koaxialen Drähten gerade dort bedeutend an.

Ein Nachteil dieser Anordnung besteht darin, dass das Rohr sich nicht von Quecksilberdämpfen frei halten lässt. Gerade Quecksilberdampf aber, mit dem ja bei gutem Vakuum das Rohr überwiegend gefüllt ist, hat eine sehr niedrige Ionisierungsspannung — nach J. Stark[1]) cr. 8 Volt. Ein festes Einspannen des Drahtes unter Vermeidung von Quecksilber, an dessen Stelle z. B. irgend eine leicht schmelzende Legierung treten könnte, hätte immer eine ziemlich beträchtliche Ausbiegung bei höheren Temperaturen zur Folge. Eine koaxiale Lage des Drahtes schien aber wichtiger als die Vermeidung von Quecksilberdampf, zumal da nach H. A. Wilson[2]) dieser erst oberhalb 1600° C merklichen Einfluss auf den Strom hat.

§ 7. Druck.

Zum Evakuieren des Gefässes wurde zuerst eine gewöhnliche Töpler'sche Pumpe benutzt. Es erwies sich aber bald als unmöglich, damit zu arbeiten, da der glühende Draht Gas genug abgab, um den Druck in dem kleinen Gefäss merklich zu steigern. Es wurde deshalb bei den endgiltigen Messungen eine automatisch wirkende Quecksilberfallpumpe benutzt, die während einer Messungsreihe beständig im Betrieb war. Da sie bei höheren Temperaturen kleine Gasbläschen fortführte, mag ja wohl dabei ein höherer Druck als zu Beginn der Messung geherrscht haben. Sicher aber war er auch bei den höchsten Temperaturen kleiner als 0,1 mm, etwa von der Ordnung einiger Hundertstel mm. Bei niederer Temperatur war er, wie ein zeitweise angeschlossenes Mc. Leod-Manometer angab, kleiner als 0,001 m/m.

Nach den Untersuchungen von A. Wehnelt[3]) ist die Grösse des Sättigungsstromes unterhalb 0,1 m/m vom Druck nahezu unabhängig. Ähnliche Angaben macht J. A. Mc. Clelland[4]) der zwischen 1/25 und 1/240 m/m

---

[1]) Handbuch d. Phys. IV. 2. S. 500.
[2]) L. c. S. 261.
[3]) L. c. S. 442.
[4]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **11** S. 305 1902.

keine Änderung des Sättigungsstromes fand. Der beste Beweis, dass diese Verhältnisse im vorliegenden Falle erreicht waren, liegt darin, dass bei ruhender Pumpe, aber stark glühendem Draht, während der Druck also zweifellos stieg, der Sättigungsstrom recht lange konstant blieb.

Die Zeitdauer, während der dies der Fall ist, hängt natürlich davon ab, wieviel Gas der Draht noch abgibt. So sorgfältig man ihn auch präparieren und solange man ihn auch ausglühen mag, etwas Gas gibt der Draht stets ab. Vor allem verändert sich seine Struktur bei längerem Glühen vollständig, er zerstäubt auf die Wände des Gefässes, wird brüchig usw. Die benutzten Drähte wurden alle in der gleichen Weise behandelt. Sie wurden erst in konzentrierter Salpetersäure einige Minuten lang ausgekocht, dann durch galvanisches Erwärmen an Luft getrocknet und endlich im Vakuum mindestens 5 Stunden lang ausgeglüht, wobei natürlich die Pumpe fortgesetzt arbeitete. Um endlich während einer Messungsreihe konstante Anschläge zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, kurz vorher den Draht noch einmal bis auf die Maximaltemperatur zu erhitzen, die in der folgenden Reihe benutzt werden sollte.

War der Draht nicht genügend ausgeglüht, konnte mehrfach, ohne dass die Temperatur verändert wurde, ein ruckweises Vergrössern des Ausschlages bemerkt werden, der dann nach einigen Minuten langsam wieder auf seinen alten Stand zurückkehrte. Man kann diese Erscheinung mit dem plötzlichen Entweichen von Gasblasen (Wasserstoff) in Beziehung setzen.

Eine anfänglich sehr unangenehme Strömung bestand darin, dass die einzelnen Ablesungen des Sättigungsstromes bei verschiedenen Temperaturen nicht zu schnell und nicht zu langsam aufeinander folgen durften. Die Verhältnisse sind nämlich verschieden, je nachdem die Pumpe schnell oder langsam arbeitet. Wenn der Draht Gas abgibt, muss von Rohr zur Pumpe ein Druckgefälle stattfinden, dessen Grösse ausser von der entwickelten

Gasmenge und der Leistungsfähigkeit der Pumpe sehr wesentlich von der Reibung an den Gasleitungen, also von der Länge und Weite der Verbindungsröhren abhängt. Bis zu einer gewissen Temperatur sind die Verhältnisse durchaus stationär, steigt dann aber im Messgefäss die Gasentwicklung, so wird auch der Druck während einer mehr oder minder langen Zeit steigen. Da nun auch die Gasentwicklung innerhalb der hier in Betracht kommenden Grössen der Zeit proportional ist, während der Draht auf derselben Temperatur gehalten wird, ergibt sich als Regel für die Messung, dass man die Temperatur um so schneller steigern muss, je schwächer die Pumpe arbeitet. Steigert man aber bei nicht sehr gut ausgeglühtem Draht die Temperatur zu schnell, so kann es geschehen, dass die entweichenden ionisierten Gase den Effekt wesentlich vergrössern. Entsprechendes gilt, wenn bei fallender Temperatur gearbeitet wird. — Es gelang endlich zu konstanten Werten zu gelangen, wenn die Pumpe sehr rasch arbeitete und die Verbindungsröhren zwischen Rohr und Pumpe möglichst kurz und weit waren.

Bei nicht genügendem Vakuum, wenn insbesondere während des Ausglühens nicht lange genug das ganze Rohr erwärmt gewesen war, sank bisweilen bei konstanter Temperatur der Ausschlag ganz beträchtlich. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei den höchsten Temperaturen Metallzylinder und Glaswände so warm wurden, dass sich sicherlich Gase auch von ihnen ablösten.

Alle diese störenden Nebenerscheinungen, wie Druckschwankungen, Ionisation durch Temperatur und Stossionisation, waren bei den endgiltigen Messungen ausgeschlossen. Den Beweis dafür bieten die Sättigungskurven. Im Zustande des Sättigungsstromes, der bei dem benutzten Rohr bei 15—20 Volt erreicht wurde, ist die Ionenerzeugung unabhängig von der Feldstärke. Werden durch das elektrische Feld selbst Stromträger erzeugt, findet also Stossionisation statt, muss der Strom dauernd mit Er-

höhung der Feldstärke steigen. Bei verschieden starken Feldern und Evakuationsgraden wird der horizontale Teil

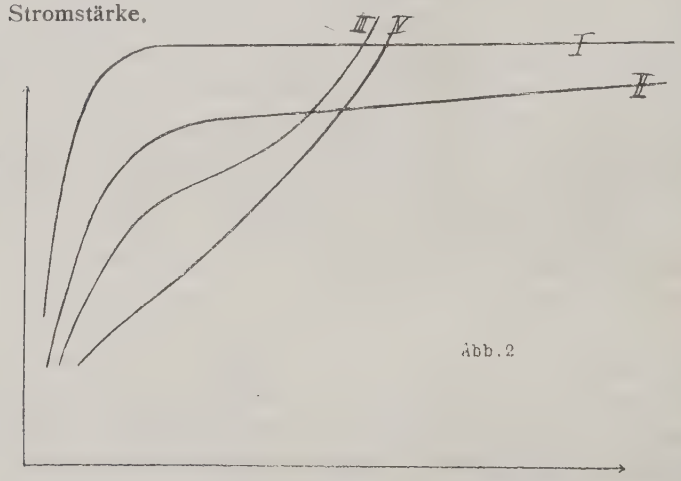


Abb. 2

der Stromkurve, der den Sättigungstrom darstellt, verschieden lang werden, zum Wendepunkt zusammenschrumpfen, ja ganz verschwinden (Abb. 2). Es wurden alle diese verschiedenen Formen beobachtet. Bei den endgiltigen Messungen wurde in der ersten Zeit jedesmal die Feldstärke soweit gesteigert, bis der Ausschlag am Galvanometer konstant blieb. Später wurde der Effekt nur noch bei 3 bestimmten Feldstärken gemessen, nämlich bei zirka 15, 30 und 100 Volt Potentialdifferenz zwischen Draht und Zylinder. Die bei 15 und 30 Volt erhaltenen Werte stimmten stets sehr nahezu überein, der bei 100 Volt wurde in einigen Fällen bei augenscheinlich nicht sehr gutem Vakuum und ferner bei sehr hoher Temperatur grösser als die beiden anderen erhalten. Überhaupt erwies es sich fast als unmöglich, bei Temperaturen über etwa 1300° C. richtige Sättigung zu erhalten. Dann war die Stromkurve aber immer noch vom Typus II der Abbildung.

§ 8. Temperatur.

Die Temperatur des glühenden oxydbedeckten Platindrahtes wurde aus seinem Widerstande ermittelt, der mittels der Abzweigmethode bestimmt wurde. Der Zweigstrom i (cr. 10^{-4} Amp.) wurde mit demselben Galvanometer gemessen, das zur Messung der Sättigungsströme diente und war klein gegen den Heizstrom (cr. 2 Amp.) der mit einem Präcisionsamperemeter von Siemens & Halske bestimmt wurde.

In der ersten Zeit wurde bei jeder Messung eines Sättigungsstromes auch der gleichzeitige Widerstand des Drahtes bestimmt. Später wurde vor und nach jeder Reihe der Zusammenhang zwischen Heizstrom und Widerstand festgestellt und die Sättigungsströme bei bestimmten Heizströmen gemessen. Ebenfalls vor und nach jeder Reihe wurde in derselben Weise der Widerstand bei Zimmertemperatur bestimmt. Die hierbei verwandten Ströme betrugen nur einige Milliamperes, konnten daher den Draht nicht wesentlich erwärmen.

Um den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur festzustellen, wurde auf die Mitte des horizontal gelegten Drahtes, in genau der gleichen Fassung und Anordnung, die später im Vakuum benutzt wurde, ein möglichst kleines Körnchen K_2SO_4 gebracht, und der Widerstand gemessen, wenn das mit einer guten Lupe betrachtete Körnchen grade zu schmelzen anfing. Der Schmelzpunkt von K_2SO_4 wurde dabei wie dies auch O. W. Richardson,[1]) von dem diese Methode stammt, tat, nach den Messungen von Heycock und Neville[2]) zu 1066° C. angenommen. Diese Eichung wurde sehr oft mit verschieden grossen Körnchen, an verschiedenen Stellen des Platindrahtes wiederholt und für die nur sehr wenig verschiedenen Widerstände ein mittlerer Wert angenommen. Als zweiter Fixpunkt diente der Schmelzpunkt des Platindrahtes selber,

[1]) L. c. S. 513.
[2]) Journ. Chem. Soc. 67. S. 160. 1895.

der nach Nernst und v. Wartenberg[1]) zu 1745° C. angenommen wurde. Um ein gleichförmiges Material zu haben, wurden sämtliche benutzten Drähte von einem einzigen Stück abgeschnitten. Sie waren alle bei 0,2 mm Durchmesser 45 oder 50 mm lang. Diese ganze Eichung wurde im Laufe der Messungen mehrfach wiederholt und stets in genügend guter Übereinstimmung gefunden. Aus den beiden so gefundenen Widerständen bei 1066° und 1745° und aus dem Widerstand bei Zimmertemperatur wurden die Konstanten einer quadratischen Gleichung $w_t = w_0 (1 + a.t - bt^2)$ berechnet und eine Tabelle der Widerstände für die Temperaturen von 100 zu 100 Grad aufgestellt. Nach dieser Tabelle wurden die Temperaturen als Funktion der Widerstandsänderungen $\frac{w_t}{w_{15}}$, $\frac{W}{w_{18}}$ und $\frac{w_t}{w_{20}}$ graphisch aufgetragen, so dass für jedes beobachtete $\frac{w_t}{w_{t_0}}$ die zugehörige Temperatur sofort abgelesen werden konnte.

§ 9. Messungsfehler.

Eine Fehlerquelle, die darin gesehen werden könnte, dass die gemessene Spannung nicht unmittelbar an den Enden des glühenden Drahtes abgenommen wurde, sondern an den äusseren Klemmen des Vakuumgefässes ist nur scheinbar vorhanden, da ja die Temperatureichung in genau der gleichen Anordnung vorgenommen wurde.

Wegen Abkühlung an den Enden kann bei Berechnung der Dichte des Sättigungsstromes nicht die wirkliche Oberfläche des Drahtes als „wirksam“ betrachtet werden, sondern sie musste — wie dies auch O. W. Richardson und H. A. Wilson tun, — um etwa 10 % kleiner genommen werden. Es ist nicht von grosser Bedeutung, ob dies nun wirklich gerade 10 % sind, da ja in der Richardson'schen Formel die bei weitem interessantere Konstante B von den absoluten Werken der Stromdichte ganz unabhängig ist und sich nur auf die Art des Anwachsens des Stromes

[1]) Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 8. S. 48. 1906.

mit der Temperatur bezieht. Die Konstante A, in die die Grösse der Drahtoberfläche eingeht, wird aber nur sehr ungenau bestimmt. (Vgl. S. 30.)

Wichtiger ist, dass streng genommen der „wirksame" Teil der ganzen Oberfläche bei Weissglut, wo das Temperaturgefälle an den Enden sehr viel grösser ist, etwas mehr betragen wird als bei niederer Temperatur, sodass also der Draht eine veränderliche „wirksame" Länge hat. Der Einfluss hiervon war aber nicht nachzuweisen. Schon beim Verschieben des Körnchens $K_2 SO_4$ bei der Eichung an verschiedene Stellen des Drahtes zeigte es sich, dass die Temperatur von der Mitte aus bis nahe an die Grenze der sichtbaren Glut ziemlich konstant ist [1]). Vor allem aber wurde zur Kontrolle noch ein besonderes Rohr benutzt, dessen Auffangezylinder so unterteilt war, dass das Mittelstück gerade so lang wie die als wirksam angenommene Drahtlänge in dem Rohr der endgiltigen Messungen war. Wurden nun bei gleichen Temperaturen des sehr langen Drahtes einmal nur der mittlere, dann alle drei Zylinder aufgeladen, so verliefen die so erhaltenen beiden Stromkurven vollständig parallel.

Während der Einfluss dieser Fehler experimentell festgestellt werden musste, können die anderen Fehler der Temperaturbestimmungen, die sich aus den Ablesungsfehlern selbst ergeben, leicht berechnet werden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass es nur auf eine relative Genauigkeit der einzelnen Temperaturmessungen gegeneinander ankommt. Demnach sind die Fehler der Temperatur e i c h u n g zu vernachlässigen.

Die relativen Fehler der Widerstandsmessung betragen gemäss der Formel: $w = R\frac{i}{J}$

[1]) Desgleichen ergaben sich mit dem optischen Pyrometer, dessen Einstellungsgenauigkeit wegen der Feinheit des glühenden Drahtes aber nicht sehr hoch zu schätzen ist, auf die Länge des als wirksam angesetzten Stückes nur Temperaturdifferenzen von 30 bis 90 Grad.

$$\left[\frac{\triangle w}{w}\right]_{max} = \pm\frac{\triangle i}{i} \pm \frac{\triangle J}{J}$$

$$\left[\frac{\triangle w}{w}\right]_{mittl.} = \pm\sqrt{\left[\frac{\triangle i}{i}\right]^2 + \left[\frac{\triangle J}{J}\right]^2}$$

Die Galvanometerablesung geschah objektiv mittels des kommutierten Bildes eines Nernst-Stiftes auf einer mm-Skala. Der Fehler mag etwa 0,2 mm betragen. Der Fehler des mit einem Amperemeter mit Spiegelskala gemessenen Heizstromes sei $0{,}1^0$. Gemäss den tatsächlich beobachteten Ausschlägen ergibt sich dann folgende Tabelle:

	i	$\frac{\triangle i}{i}$	J	$\frac{\triangle J}{J}$	$\left[\frac{\triangle w}{w}\right]$max.	$\left[\frac{\triangle w}{w}\right]$mittl.
W_{18}	135 m/m	0,15 %	25^0	0,4 %	0,55 %	0,43 %
W_{1000}	65	0,31	85	0,12	0,43	0,33
W_{1500}	125	0,16	120	0,08	0,24	0,18

Für den Fehler in der Messung der Widerstandsänderung hat man

$$\left[\frac{\triangle \frac{w_t}{w_0}}{\frac{w_t}{w_0}}\right]_{max.} = \pm\frac{\triangle w_t}{w_t} \pm \frac{\triangle w_0}{w_0}$$

und für den mittleren Fehler wieder die Wurzel aus der Quadratsumme der Partialfehler.

$\left[\frac{\triangle w_t/w_0}{w_t/w_0}\right]_{max.}$	$\left[\frac{\triangle w_t/w_0}{w_t/w_0}\right]_{mittl.}$	$\frac{w_t}{w_0}$	$\left[\triangle \frac{w_t}{w_0}\right]_{max.}$	$\left[\triangle \frac{w_t}{w_0}\right]_{mittl.}$
1000° 0,98 %	0,54 %	3,105	0,0304	0,0168
1500° 0,79	0,47	3,960	0,0313	0,0186

Für den Zusammenhang zwischen den Fehlern der Temperatur und denen der Widerstandsänderung ergibt sich aus der Formel

$$\frac{w_t}{w_0} = 1 + a \,.\, t - bt^2$$

$$\triangle\frac{w_t}{w_0} = (a - 2bt)\,\triangle t$$

also, da in einem Fall war $a = 2{,}521 \,.\, 10{-}3$ und $b = 0{,}2985 \,.\, 10{-}6$.

	a — 2bt	[△t] max.	[△t] mittl.
1000°	1,924 . 10—3 1/Grad	± 15,8° C.	± 8,7° C.
1500°	1,625	19,3	11,4

Die Fehler der endgiltigen Temperaturwerte, die zur Berechnung der Konstanten der Richardson'schen Gleichung dienten, waren erheblich kleiner, wie die hier berechneten Fehler der einzelnen Temperaturbestimmungen. Denn die zu Anfang und am Ende jeder Reihe festgestellte Beziehung zwischen Heizstrom und Temperatur wurde jedesmal graphisch aufgetragen und ausgeglichen, sodass man die tatsächlichen Fehler auf die Grösse der wahrscheinlichen, d. h. auf etwa $^2/_3$ der hier berechneten mittleren Fehler, schätzen kann. Es ist also:

bei 1000° C. $\triangle t = \pm 5{,}8^0$
bei 1500° C. $\triangle t = \pm 7{,}6^0$

§ 10. Schaltung.

Das Schaltungsschema ergibt sich aus der Abbildung 3. Da von der städtischen Zentrale nur eine positive Spannung von 110 Volt zur Verfügung stand, wurde der Auffangezylinder positiv aufgeladen und der Draht durch

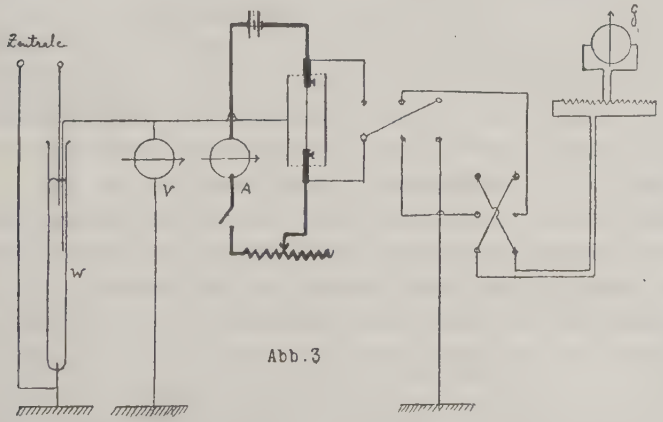


Abb. 3

Erde Erde Erde

W = Wasserwiderstand
V = Voltmeter
A = Amperemeter
G = Galvanometer

das Galvanometer zur Erde abgeleitet. Der ganze Heizstromkreis wurde isoliert auf grossen Parraffin-Klötzen aufgestellt. Die Ladung des Zylinders wurde in der von A. Wehnelt [1]) beschriebenen Weise mittels eines regulierbaren Wasserwiderstandes ausgeführt. Es ist notwendig, das Potential langsam zu ändern, da sonst besonders bei hohen Temperaturen plötzliche ruckweise Schwankungen des Sättigungsstromes auftreten, die bis 100 % betragen können. [2])

Das Potential der Aufladung konnte mit einem Siemens-Präzisionsvoltmeter abgelesen werden, wurde aber meist nach den bekannten Einstellungen des Wasserwiderstandes nur geschätzt. Mit dem Milliamperemeter konnten Ströme bis zu 7,5 Ampere gemessen werden. Als Galvanometer diente ein Desprez—d'Arsonval Instrument von Siemens & Halske mit einem inneren Widerstande von 10000 Ohm. Die Empfindlichkeit der Aufstellung betrug 1 m/m = 3,15 10^{-10} Amp. gleich 0,946 absolute Elektrostatische Einheiten.

§ 11. Gang einer Messung.

Nachdem der Platindraht in der oben beschriebenen Weise sorgfältig gereinigt war und unter beständigem Pumpen einige Stunden lang geglüht hatte, wurde der Sättigungsstrom bei konstanter Aufladung des Zylinders auf etwa 20 Volt gemessen, indem der Heizstrom stufenweise vergrössert wurde. Dies geschah um festzustellen, ob der Draht auch genügend rein sei, und nicht etwa Spuren eines wirksamen Oxyds trage. Dann wurde der Draht wieder aus dem Gefäss, ohne ihn auszuspannen, herausgenommen und mit einer nahezu gesättigten Lösung des Nitrates des betreffenden Stoffes bestrichen. [3]) Die Lösung wurde kurz vorher angesetzt in einem sorgsam gereinigten Probiergläschen und mit einem ausgebrühten

[1]) L. c. S. 441.

[2]) Sie sind jedenfalls auf vorübergehende Stossionisation zurückzuführen und können bei einiger Vorsicht leicht vermieden werden.

[3]) Die benutzten Präparate sind als chemisch rein von Merck in Darmstadt bezogen.

Pinsel aufgetragen. Gläschen wie Pinsel kamen nur mit je einem Stoff in Berührung. Der Draht wurde sodann in Luft elektrisch bis zur Rotglut erhitzt, wobei das Nitrat in das Oxyd übergeht. Bestreichen und Glühen wurden mehrfach wiederholt.

Nach einigen Stunden weiteren Glühens im Vakuum wurde sodann der Widerstand des Drahtes bei Zimmertemperatur gemessen, darauf der Widerstand bei verschiedenen Heizströmen und zwar bei steigender und fallender Temperatur.[1]) Dann wurde bei einer Aufladung des Zylinders auf + 15 bis + 20 Volt der Heizstrom langsam verändert und dabei der vom Draht zum Zylinder fliessende Strom gemessen. Das gleiche geschah bei ca. 30 und bei ca. 100 Volt. Zum Schluss wurde nochmals der Widerstand bei verschiedenen Heizströmen und endlich bei Zimmertemperatur gemessen. Dabei dauerte es wegen der grossen Metallmasse im Gefässe bis zu einer halben Stunde, ehe das ganze Rohr wieder vollständig Zimmertemperatur angenommen hatte.

Die ganze Messung wurde sodann an einem zweiten in der gleichen Weise hergerichteten Drahte wiederholt, bei einigen Stoffen wurden diese Messungen an vielen Drähten je sehr oft wiederholt. Falls nicht leicht erkennbare Gründe, wie schlechtes Vakuum, verunreinigtes Quecksilber usw. vorlagen, wurden genügend übereinstimmende Werte erhalten.

§ 12. Störende Einflüsse.

Auf die Reinheit des Quecksilbers in der Pumpe d. h. Fernhaltung von Fetten musste grosser Wert gelegt werden. (Vergl. A. Wehnelt.)[2]) Es wurden daher alle Fettdichtungen vermieden und auch der zum Einlassen von Luft dienende Fetthahn durch einen besonderen Quecksilber-

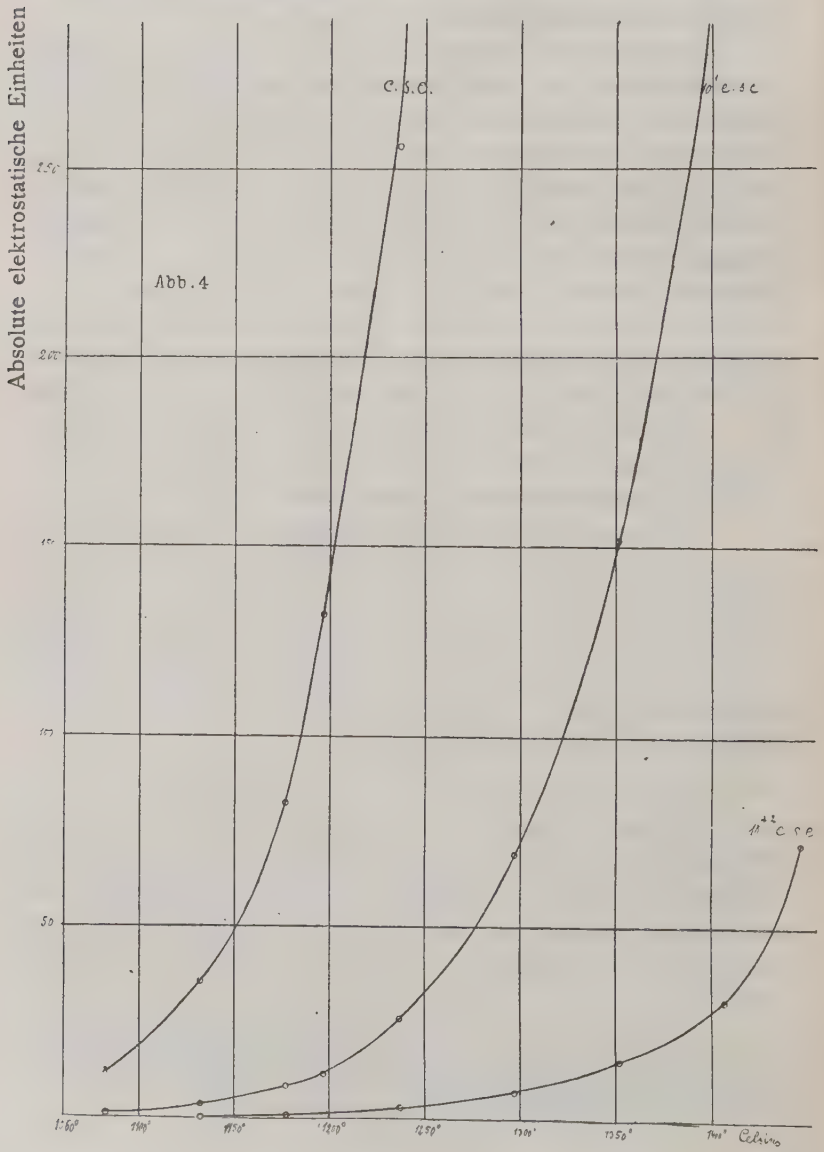
---

[1]) Infolge Druckschwankungen können bei gleichem Heizstrom verschiedene Wärmeableitungen und damit verschiedene Temperaturen des Drathes auftreten. Im allgemeinen fielen die beiden Kurven sehr vollständig zusammen.

[2]) Ann. d. Phys. **19**. S. 155. 1906.

verschluss vom Vakuum abgesperrt. Trotzdem erwies es sich von Zeit zu Zeit als notwendig, das Quecksilber der Pumpe frisch zu reinigen — meist genügte blosses Filtrieren.

Der Spannungsabfall des Heizstromes auf dem Drahte



betrug bei hohen Temperaturen bis zu 2 Volt. Eine Potentialdifferenz zwischen Draht und Zylinder von dieser Grösse genügt bei richtigen Vorzeichen bereits einen Strom von cr. 20. % des Sättigungsstromes hervorzurufen. Nimmt man die Stromkurve als Funktion der Aufladung des Zylinders auf, zeigt sich in der Tat, dass sie niemals durch den Nullpunkt geht, sondern darüber oder darunter die Achse schneidet, je nachdem das positive oder negative Ende des Drahtes geerdet war. Bei den endgiltigen Messungen wurde stets das negative Ende des Drahtes geerdet, sodass er selbst positiv war. Beim Anlegen des elektrischen Feldes konnte dann kein Strom durch das Glühen allein hervorgerufen werden, wenn nicht der Draht positive Ionen aussandte.

III. Die Messungsergebnisse.

§ 13. Bestätigung der Formel.

Als Beispiel einer Beobachtungsreihe sei eine an einem mit Lanthanoxyd bedeckten Drahte gemessene Reihe angeführt, die sich keineswegs durch besondere Regelmässigkeit vor anderen auszeichnet. Abb. 4 gibt eine Darstellung der Zahlen von Tabelle I.

Tabelle I.

2. Lanthanreihe No. I.

17. XII. 1907.

T (Cels.)	T (abs)	J (elektrostatisch)	
1082 [1])	1355	12,2	$= 4{,}07.\ 10^{-9}$ Amp.
1132	1405	35,5	
1177	1450	82,4	
1197	1470	132,	
1237	1510	256,	
1297	1570	692,	
1352	1625	1515,	
1407	1680	3065,	
1447	1720	7160,	$= 2{,}39.\ 10^{-6}$ Amp.

[1]) Die Temperaturen in Celsiusgraden sind aus den absoluten Temperaturen berechnet, die auf 5 Grad abgerundet aus der Kurve entnommen wurden.

Um zu prüfen ob diese Beobachtungsreihe der Formel genügt, verfährt man nach Richardson vorteilhaft folgendermassen.

Die Richardson'sche Gleichung vgl. S. 7:

5. $$J = A \sqrt{T}\, e^{-B/T}$$

lautet logarithmiert: $\log J = \log A + \frac{1}{2} \log T - \frac{B}{T} \log e$

Führen wir als neue Variablen ein:

6. $$x = \frac{1}{T} \qquad y = \log J - \frac{1}{2} \log T. \qquad \textbf{7.}$$

so wird daraus: $y = \log A - B \log e \,.\, x$
oder falls noch gesetzt wird:

8. $a = \log A$ **9.** $b = B \log e$

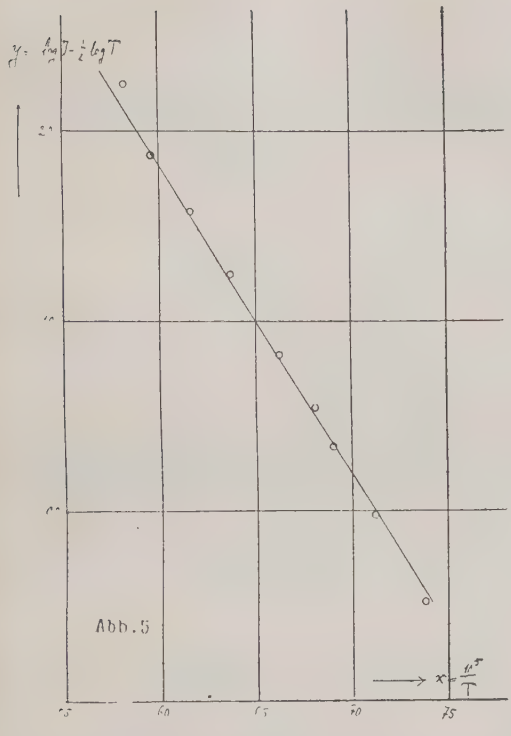
10. $$y = a - bx$$

Wenn also die Richardson'sche Gleichung erfüllt sein soll, müssen die in der oben definierten Weise berechneten Grössen x und y wenn man sie als Abscissen und Ordinaten in ein rechtwinkliges Kordinatensystem einträgt, auf einer geraden Linie liegen. Es folgt dann aus den Zahlen der Tabelle I:

Tabelle II.

$x = \frac{10^5}{T}$	$x = \log J - \frac{1}{2} \log T$
73,8	—0,482
71,2	—0,026
69,0	+0,335
68,1	0,538
66,25	0,818
63,7	1,243
61,6	1,575
59,6	1,873
58,2	2,237

Wie Abbildung 5 zeigt, liegen in der Tat sämtliche Punkte mit Ausnahme des letzten in befriedigender Weise auf einer geraden Linie. Der bei 1447° C beobachtete



letzte Wert ist deshalb zu gross, weil es, wie schon erwähnt, stets schwer fiel bei diesen hohen Temperaturen wirkliche Sättigung zu erhalten. Er ist wohl durch Stossionisation vergrössert. Aus dieser Tabelle II folgen für die Konstanten die Werte:

$a = 11{,}713$

$b = 16470$

also

$A = 5{,}16.10^{11}$

$B = 37900$

In Tabelle III sind die mit diesen Werten berechneten Ströme mit den tatsächlich beobachteten zusammengestellt.

Tabelle III.

$$J = 5{,}16.10^{11}\sqrt{T}\,e^{-\frac{37900}{T}}$$

T (abs.)	J (ber.)	J (beob.)	Differenz	
1355	13,3	12,2	—1,1	= 8%
1405	36,7	35,5	—1,2	3%
1450	86,2	82,4	—3,8	4%
1470	124,	132,	+8,	6%
1510	249,	256,	+7,	3%
1570	662,	692,	+30,	4%
1625	1525,	1515,	—10,	1%
1680	3325,	3065,	—260,	8%
1720	5700,	7160,	+1460,	26%

Bezieht man sich auf die Stromdichten wird $A = 20{,}644.10^{11}$.

Für die Zahl der Elektronen, die vom Quadratzentimeter Drahtoberfläche in der Sekunde ausgehen folgt:

$$N = 4{,}4 \,.\, 10^{21} \sqrt{T}\, e^{-\frac{37900}{T}}$$

Da nach Richardson (Gl. 3, S. 7)

$$A = n\, e \sqrt{\frac{R}{2\,\pi\, m}} = 20{,}644.10^{11}$$

folgt, für die Zahl der Elektronen die im cm^3 des glühenden Stoffes enthalten sind, [s. Anm.]

$$n = 2{,}75.10^{16}$$

Aus der Konstanten $B = 37900$ erhält man die Arbeit die ein Elektron beim Durchsetzen der Oberfläche leistet zu: Gl. 3, Seite 5)

$$\Phi = B.R = 5{,}10.10^{-12} \text{ erg.}$$

Dies entspricht dem freien Durchlaufen einer Potentialdifferenz von: (Gl. 4)

$$\delta\varphi = \frac{\Phi}{e} = 1{,}087.10^{-2} \text{ e.s.e.} = 3{,}26 \text{ Volt.}$$

Anmerkung:

Die wirksame Oberfläche des Drahtes wurde hierbei wie die aller andern Drähte zu 0,25 cm^2 angenommen. Wegen der Identität der Gaskonstanten für ein einziges Elektron R mit der Strahlungskonstanten k des Planck'schen Gesetzes (vgl. S. 5) wurden die Werte benutzt, die sich aus der Strahlungstheorie ergeben:[1])

$$R = 1{,}346.10^{-16} \frac{\text{erg.}}{\text{Grad.}}$$

$$e = 4{,}69.10^{-10} \text{ e.s.e.}$$

Mit Hilfe des Bestelmeyer'schen[2]) Wertes $\frac{e}{m_0} = 1{,}72.10^7$ (elektromagnetisch) wurde für die Masse eines Elektrons gefunden:

$$m = 0{,}909.10^{-27} \text{ gr. also ist } A = n \,.\, 7{,}20^{-5}$$

---

[1]) l. c. Gl. 252, S. 162 und Gl. 257, S. 163.
[2]) Ann. d. Phys. **22**, S. 446, 1907.

Für die Energie in Grammkalorien, welche erforderlich ist, ein Grammolekül Elektronen zu erzeugen, findet man, wenn man die allgemeine Gaskonstante $R = 1{,}985$ setzt,

$$Q = 75200 \text{ gr. cal.}$$

§ 14. Fehler der Konstanten-Bestimmung.

Es ist wichtig, einen Überblick über die Grösse der Fehler zu erhalten, die bei Berechnung der Konstanten auftreten. Zunächst ist nach (Gl. 9, S. 26)

$$b = B \log e$$

$$\frac{\triangle B}{B} = \frac{\triangle b}{b}$$

Die Berechnung von b geschah in der Weise, dass auf der die einzelnen Beobachtungspunkte ausgleichenden Graden zwei weit auseinander liegende Koordinatenpaare $x_1 ; y_1$ und $x_2 ; y_2$ herausgegriffen wurden. Dann ist:

$$b = \frac{y_2 - y_1}{x_1 - x_2}$$

Also

$$\frac{\triangle b}{b} = \frac{\pm \triangle y_2 \pm \triangle x_1}{y_2 - y_1} + \frac{\pm \triangle x_1 \pm \triangle x_2}{x_1 - x_2}$$

Da aber x und y graphisch ausgeglichen wurden, soll, wie oben, als den tatsächlichen Verhältnissen am meisten entsprechend, der wahrscheinliche Fehler angenommen werden.

$$\frac{\triangle b}{b} = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{[\triangle y_2]^2 + [\triangle y_1]^2}}{y_2 - y_1} + \frac{2}{3} \frac{\sqrt{[\triangle x_1]^2 + [\triangle x_2]^2}}{x_1 - x_2}$$

Da die beiden Summanden Partialfehler wesentlich verschiedener Herkunft darstellen — der erste enthält hauptsächlich die Fehler in der Messung des Sättigungsstromes, der zweite die Temperaturfehler — ist nicht die Wurzel aus ihrer Quadratsumme, sondern ihre algebraische Summe genommen worden.

Den Fehlerbeitrag des ersten Summanden findet man folgendermassen. Nach [Gl. 7, Seite 26]

$$y = \log J - \frac{1}{2} \log T$$

ist:

$$\triangle y = \frac{1}{\log e} \left[\frac{\triangle J}{J} + \frac{\triangle T}{2T} \right]$$

Bei Berechnung der Temperaturfehler war der Fehler der Galvanometerablesung zu 0,2 m/m angenommen worden. Bei so niedrigen Temperaturen, dass die Ausschläge des Sättigungsstromes nur wenige m/m betragen, sind die relativen Fehler natürlich sehr viel grösser als bei hohen Temperaturen. Durchweg schliessen sich denn auch die Punkte, bei denen der Effekt gerade anfing messbar zu werden, weniger gut den Richardson'schen Graden an. Wir wollen im Durchschnitt daher $\frac{\triangle J}{J}$ zu 1% annehmen. Die Fehler der Temperaturbestimmung sind nach Seite 20 entnommen. Dann ergibt sich für das oben angeführte Beispiel:

T	$\triangle T$	$\frac{\triangle T}{2T}$	$\frac{\triangle J}{J}$	$\triangle y . \log e$	$\triangle y$
1355^0 abs	$6{,}1^0$	0,23%	1%	0,0123	0,0282
1720^0	$7{,}4^0$	0,22%	1%	0,0122	0,0280

Der Fehlerbeitrag des ersten Summanden ist also:

$$\frac{2}{3} \frac{\sqrt{(0{,}0282)^2 + 0{,}0280)^2}}{2{,}175 + 0{,}482} = \frac{2}{3} \cdot 1{,}50\,\% = \underline{1{,}0\,\%}.$$

Der Beitrag des zweiten Summanden ist etwas grösser. Da [Gl. 8. S. 26] $x = \frac{1}{T}$ gesetzt war, wird er:

$$\frac{2}{3} \frac{\sqrt{\left[T_2 \frac{\triangle T_1}{T_1}\right]^2 + \left[T_1 \frac{\triangle T_2}{T_2}\right]^2}}{T_2 - T_1}$$

also nach den Zahlen der Tabelle No. I:

$$\frac{2}{3} \frac{\sqrt{\left[\frac{1720}{1355} \cdot 6{,}1\right]^2 + \left[\frac{1355}{1720} \cdot 7{,}3\right]^2}}{1720 - 1355} = \frac{2}{3} \cdot 2{,}7\,\% = \underline{1{,}8\,\%}$$

Die Grösse dieser Fehlerbeiträge hängt, wie man sieht, ganz wesentlich von dem Temperaturintervall ab, über das sich die Berechnung erstreckt. Für den gesamten Fehler der Konstantenbestimmung folgt endlich:

$$\frac{\triangle B}{B} = \frac{\triangle b}{b} = \pm 2{,}8\,\%$$

Für die Konstanten a bezw. A ergeben sich ganz bedeutend grössere Fehler, wie ja schon die Form der Richardson'schen Gleichung lehrt. Aus [Gl. 10. S. 26]:

$$a = y + b\,x = y + \frac{b}{T}$$

folgt:

$$\triangle a = \pm \triangle y \pm \frac{\triangle b}{T} \pm \frac{b}{T^2} \triangle T$$

In der Beispielsreihe ergibt dies für eine mittlere Temperatur:

$$\triangle a = \pm 0{,}800$$

Infolge der Beziehungen; [Gl. 8. Seite 26]

$$a = \log A$$

und

$$a + \triangle a = \log [A + \triangle A]$$

wird

$$\triangle a = \log \left[1 + \frac{\triangle A}{A}\right]$$

Also

$$\frac{\triangle A}{A} = 6{,}3 - 1 = \pm 530\,\%$$

Dies bedeutet, dass man statt $A = 5{,}16 \cdot 10^{11}$ in den extremen Fällen auch hätte erhalten können $A_1 = 8{,}2 \cdot 10^{10}$ und $A_2 = 3{,}25 \cdot 10^{12}$! In Anbetracht der erheblichen Fehler, die sich für den Konstanten sonach selbst bei guter Messgenauigkeit ergeben, kann man die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte in Tabelle III recht befriedigend nennen.

§ 15. Die gemessenen Ströme.

In den Tabellen IV und V sind die Resultate der Messungen an verschiedenen Oxyden zusammengestellt.

Es sind die Stromdichten in 10^{-8} Amp. angegeben, wie sie sich aus den aus der ausgleichenden Richardson'schen Graden gefundenen Konstanten berechnen. Bezüglich der chemischen Formeln sei dahingestellt, in wie weit die von ihnen bezeichneten Oxyde bei den hohen Temperaturen wirklich noch vorhanden waren.

Tabelle IV.

	CaO	BaO	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	CeO_2	La_2O_3	ThO_2	BeO
700°C	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—
750	1,11	0,33	—	—	—	—	—	—	0,24
800	6,94	2,10	0,11	0,13	—	—	—	—	0,31
850	39,2	12,7	0,73	0,58	0,16	—	—	—	2,01
900	183,	63,6	4,2	2,31	0,62	—	—	—	5,05
950	764,	278,	20,6	8,6	2,42	0,37	—	—	12,0
1000	2840,	1080,	86,8	28,8	7,83	1,53	0,29	—	25,3
1050	9630,	3920,	333,	83,8	23,6	4,61	0,91	0,27	52,9
1100	—	—	1183,	236,	66,6	13,3	2,59	0,73	103
1150	—	—	3830,	585,	171,	35,3	6,97	1,83	(201)
1200	—	—	—	1420,	410,	85,7	17,9	4,51	(356)
1250	—	—	—	3330,	952,	201,	42,0	10,0	—
1300	—	—	—	—	2110,	—	94,0	21,25	—
1350	—	—	—	—	4300,	—	201,	—	—
1400	—	—	—	—	—	—	420,	—	—
1450	—	—	—	—	—	—	810,	—	—
1500	—	—	—	—	—	—	1527,	—	—

Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert.

Tabelle V.

	CuO	CdO	CoO	Fe_2O_3	NiO	Al_2O_3	MgO	ZnO
1000° C	0,26	—	—	—	—	—	—	—
1050	0,52	0,16	—	—	—	—	—	—
1100	0,98	0,39	—	—	—	—	—	—
1150	1,79	0,87	—	—	—	—	—	—
1200	3,08	1,75	0,45	0,20	—	0,25	—	—
1250	5,17	3,49	1,33	0,59	0,27	0,58	—	—
1300	8,53	6,82	4,01	1,63	0,83	1,30	0,16	0,24
1350	13,6	12,2	10,5	4,06	2,26	2,71	0,37	0,49
1400	21,5	22,1	27,5	9,83	5,87	5,48	0,78	0,95
1450	31,3	—	65,1	22,6	14,6	10,4	1,53	1,75
1500	—	—	149,	—	34,2	20,1	2,98	3,18
1550	—	—	—	—	74,0	34,9	5,47	5,53
1600	—	—	—		—	62,1	10,1	9,60
1650	—	—	—	—	—	106,	—	15,9
1700	—	—	—	—	—	—	—	25,6

Wie man aus diesen Tabellen sieht, ist die Frage, ob und wieviel ein Oxyd stärker als ein anderes emittiert,

nur für eine bestimmte Temperatur eindeutig zu beantworten, da die Ströme verschieden schnell wachsen und auch Überholungen mehrfach vorkommen.

Bei den stark wirksamen Oxyden der Erdalkalien war es nicht möglich bei höheren Temperaturen Sättigungsströme zu erhalten; bisweilen setzte schon bei der niedrigen Spannung von etwa 25 Volt sichtbare Entladung ein. An und für sich ist es klar, dass, sowie überhaupt Stossionisation stattfindet, auch Lichterregung vorhanden sein muss, nur wird erst bei einer gewissen Stärke der Schwellenwert unserer Augen überschritten. Ausserdem war im vorliegenden Fall das helle Glühen des Drahtes für die Beobachtung einer sehr lichtschwachen Entladung in seiner nächsten Umgebung äusserst ungünstig.

Bei den nur sehr schwach wirksamen Oxyden musste darauf geachtet werden, das der das Oxyd tragende Platindraht ganz besonders sorgfältig gereinigt war, um die von ihm selbst ausgesandten Ströme, um möglichst viel kleiner als die des Oxydes zu erhalten. Bei den Oxyden von Zink und Magnesium, deren Ströme besonders langsam ansteigen, gelang dies nur bei niederen Temperaturen. Bei den höchsten Temperaturen wurden keine deutlichen Unterschiede zwischen reinem und oxydbedecktem Draht erhalten.

Die Ströme von unbedecktem Platindraht konnten nicht so klein gemacht werden, wie dies H. A. Wilson erreichte, indem er sein ganzes Messgefäss 24 Stunden lang in konzentrierter Salpetersäure kochen liess, aber immerhin betrugen sie im günstigsten Fall nur 1/30000 der von Richardson gemessenen.

Die Ströme von Thalliumoxyd unterschieden sich nicht von denen des unbedeckten Drahtes. Eine einfache Erklärung wurde später darin gefunden, dass $Tl_2\,0_3$ schon bei 760° schmilzt.

Die gleiche Beobachtung wurde bei Bleioxyd gemacht.

Von den Alkalimetallen wurde nur das Oxyd von

Lithium untersucht, wegen der schon bei 700 bis 800° C eintretenden Zersetzung des Oxyds wurde der mit dem Nitrate bestrichene Draht nur ganz mässig und nur auf ganz kurze Zeit erwärmt und dann gleich ohne weiteres Ausglühen der Effekt gemessen. Es zeigte sich auch anfänglich ein verhältnismässig starker Strom, doch bei weiterem Steigern der Temperatur ging plötzlich der Ausschlag zurück bis auf die Grösse des für den unbedeckten Draht gefundenen.

Eine auffallende Erscheinung wurde bei Mangan beobachtet. Bei einer Steigerung der Temperatur trat stets ein, bisweilen sehr schnelles, Wandern des Galvanometers zu höheren Ausschlägen ein. Wurde der Draht längere Zeit auf sehr hohen Temperaturen gehalten, waren darauf die Ausschläge bei tiefereren Temperaturen durchaus konstant, bis bei einer nur wenig höheren Temperatur als dies vorher der Fall gewesen war, doch wieder ein Steigen des Stromes vorkam. Es ist wahrscheinlich, dass diese Beobachtung mit den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans etwas zu tun hat. Es könnte sein, dass jede Oxydationsstufe eine bestimmte Stromstärke emittiert und dass diese entsprechend der nur allmählich vor sich gehenden Umsetzung auch nur allmählich erreicht wird. Dann müsste aber dem beständigsten Oxyd die stärkste Abgabe von Elektronen zukommen. Wahrscheinlicher ist es wohl, dass der beim Erhitzen der höheren Oxydationsstufen entweichende Sauerstoff selbst den Stromträger abgegeben hat. Eine sichtbare Entladung konnte nicht wahrgenommen werden.

§ 16. Die berechneten Konstanten.

Ein ganz anderes Bild von der Wirksamkeit der einzelnen Oxyde, als die Tabellen IV und V bieten die aus den beobachten Strömen nach der Richardson'schen Formel berechneten Konstanten. In Tabelle VI sind in den ersten beiden Spalten die Konstanten A und die aus ihnen berechneten Zahlen der Elektronen in der Volum-

einheit des Oxyds zusammengestellt, dann folgen die Konstante B der Formel, die zum Verlassen des Drahtes notwendige Energie Φ eines Elektrons und die Potentialsprünge $\delta\varphi$ an der Oberfläche des Drahtes. Die Zahlen der ersten Spalte verstehen sich für die Stromdichten.

Tabelle VI.

	A	n	B	Φ	$\delta\varphi$
BaO	$141\,10^{15}$	20.10^{20}	$41{,}6.10^{3}$	$5{,}60.10^{-12}$erg	3,58 Volt
SrO	152.—	21.—	44,9	6,045	3,87
CaO	129.—	18.—	40,3	5,43	3,48
MgO	$1.01.10^{10}$	$0{,}14.10^{15}$	39,5	5,32	3,40
BeO	0,31	0,043.—	23,9	3,22	2,06
Y_2O_3	5590.—	780.—	36,3	4,89	3,13
La_2O_3	206,5.—	29,—	37,9	5,10	3,26
Al_2O_3	1,92.—	0,27	37,3	5,02	3,21
ZrO_2	1970,—	270,—	36,6	$4{,}92_5$	3,15
ThO_2	10,54	1,5	35,6	4,79	3,06
CeO_2	586,—	82,—	37,1	5,00	3,20
ZnO	0,0918	0,013	35,1	4,72	3,02
Fe_2O_3	1076,—	150,—	46,9	6,31	4,04
NiO	8370,—	1200,—	51,2	6,89	4,41
CoO	1595,—	2200,—	49,7	6,69	4,28
CdO	0,112—	0,016—	30,2	4,065	2,60
CuO	0,00105	0,00015	22,5	3,03	1,94

Die Oxyde sind in dieser Tabelle so geordnet wie die Metalle selbst in der Spannungsreihe aufeinander folgen. Wie man sieht, ordnen sich mit Ausnahme von Beryllium und den magnetischen Metallen, Eisen, Nickel, Kobalt, auch die Konstanten B und damit die $\delta\varphi$ in dieser Weise und zwar bei Berücksichtigung der Grösse der Messungsfehler sehr gut.

Die Ausnahmestellung von Eisen, Nickel und Kobalt könnte damit begründet werden, dass sie in dieser Tabelle die einzigen höherwertigen Elemente sind. Auch ist über die Stellung ihrer Oxyde in der Spannungsreihe nichts weiter bekannt. Bei Eisen käme noch hinzu, dass das Oxyd bei Weissglut zum Teil in das stark magnetische Oxyduloxyd übergeht. Falls es nicht bei diesen Tempe-

raturen seinen Magnetismus verloren hat, könnte es durch den Heizstrom stark magnetisiert sein, so dass sich besonders starke elektrodynamische Wirkungen auf das entweichende Elektron ergeben müssten.

Wir haben angenommen, dass die beim Austritt der Elektronen aus dem Wirkungsbereiche der Oxydschicht geleistete Arbeit vollständig elektrischer Art ist, dass also $\delta\varphi$ dem Potentialsprung einer Doppelschicht an der Grenze Oxyd-Vakuum entspricht. Augenscheinlich muss die positive Belegung dieser Doppelschicht nach dem Oxyd hin liegen, da ja negativ geladene Teilchen am Entweichen gehindert werden, demzufolge müssen die elektro-positiven Stoffe ein grösseres $\delta\varphi$ aufweisen, als die elektro-negativen. Obige Tabelle bestätigt diese Folgerungen.

Andererseits sehen wir aus Tabelle VI, dass die elektro-positiven Stoffe durchschnittlich die grössere Zahl freier Elektronen enthalten. Daher erklärt es sich, dass, wie Tabelle IV und V zeigen, die elektro-positiven Stoffe im allgemeinen grössere Ströme abgeben, obwohl bei ihnen ein grösserer Energiegehalt der Elektronen zum Entweichen erforderlich ist, als bei den elektro-negativen Stoffen.

Es liegt nahe, die hier gefundene Zahl der Elektronen mit der Zahl der Moleküle zu vergleichen. Letzere ist nun durchweg mehrere Zehnerpotenzen grösser [10^8 bis 10^8 mal]. Aber abgesehen davon, dass nach den oben berechneten Fehlergrössen eine Übereinstimmung auf das Zehnfache noch zulässig wäre, muss doch bemerkt werden, dass aus allgemeinen Gründen eine Übereinstimmung zwischen beiden Zahlen vielmehr überraschen müsste. Denn im Falle glühender Körper hat man es wohl mit den Elektronen zu tun, die im Metall als Träger der Wärme- und Elektrizitätsleitung auftreten und sich jedenfalls im Zustande einer gewissen Unordnung befinden. Sie haben demnach mit den an einen festen Schwerpunkt gebundenen, schwingungsfähigen Molekülen nichts zu tun, sind vielmehr „freie“ Elektronen.

Aus diesem Grunde ist auch ein zu weit gehender Vergleich zwischen der Elektronen-Emission glühender Körper und dem Photoeffekt nicht angebracht, denn beim Photoeffekt handelt es sich augenscheinlich um schwingungsfähige Elektronen.

IV. Theoretische Betrachtungen.

§ 17. Sitz der Austrittsarbeit.

Man muss bedenken, dass im allgemeinen die durch Gl. 4 S. 5 eingeführte Annahme, die vom Elektron geleistete Arbeit werde zum Durchsetzen eines Grenzpotentiales verbraucht, keineswegs von vornherein selbstverständlich ist.

Wie die Arbeiten von I. Königsberger[1]) und O. Reichenheim über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern zeigen, muss bei Erhöhung der Temperatur eine gewisse Arbeit geleistet werden, um im Innern des Oxyds Stromträger zu bilden, als wohl um Elektronen vom Atom abzuspalten. Dann würde sich also die hier gemessene Arbeit Φ aus 2 Teilen zusammensetzen, von denen der erste im ganzen Volumen, der zweite nur an der Oberfläche geleistet wird.

Sollte dies zutreffen, so können wir mit O. W. Richardson annehmen, dass der erste Teil von Molekularvolumen abhängig ist und zwar müsste wohl die Dissoziationsarbeit umgekehrt proportional zum Molekuldurchmesser sein, d. h. umgekehrt proportional zur Kubikwurzel aus dem Molekularvolumen. Dies stimmt aber in keiner Weise mit der Erfahrung überein. So ist z. B. für CaO bei einem Molekularvolumen von 17,5 die Konstante $B = 40300$, für ZnO müsste dann bei einem Molekularvolumen von 14,4 gefunden werden $B = 43000$. Es ergab sich aber 30200, also sogar kleiner statt grösser.

Dass die Arbeit Φ wesentlich an der Oberfläche geleistet wird, ergibt sich wohl auch daraus, dass sie bei

[1]) Zusammenfassender Bericht; Jahrb. d. Radioactivität 4 S. 158

demselben Stoff in verschiedenen Gasen verschieden gefunden wurde. So gibt O. W. Richardson[1]) für einen Platindraht an:

Gas	Druck	B
Sauerstoff	2,0 m/m	67800
Stickstoff	2,8	56000
Wasserstoff	1,9	60000

Da bei den hier benutzten Drucken die Ströme noch vom Druck abhängen und ausserdem die Stellung der Gase in der Spannungsreihe auch vom Druck abhängig[2]) ist, kann man aus diesen Zahlen keinen weiteren Schluss ziehen, als dass die Gase irgend welchen Einfluss auf das Verhalten der Oberfläche gegen das Entweichen der Elektronen haben. Dieser könnte in verschieden starker Adsorption und damit wohl einer elektrischen Doppelschicht oder einfach in einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Grenzregion gefunden werden.

§ 18. Die hemmenden Kräfte.

Es scheint also, als ob im Innern des Oxyds bereits frei vorhandene Elektronen durch die Oberflächenschicht hindurchgetrieben werden, wobei die gemessene Arbeit Φ ausschliesslich an der Oberfläche geleistet wird. Andernfalls müsste sich auch die Zahl der Elektronen in der Volumeinheit mit der Temperatur verändern. Hierfür wie für eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Temperatur fehlt infolge der guten Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie jeder Anhalt.

Von einer etwaigen „osmotischen" Arbeit sei hier abgesehen und die Natur der Austrittsarbeit unter der Voraussetzung betrachtet, dass sie rein elektrischer Art ist. Auch dann wird sie sich aus mehreren Teilen zusammensetzen. Lenard[3]) zieht für die Photoionen drei Möglichkeiten in Betracht.

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **207** S. 60 1906.
[2]) Ostwald, Allg. Chemie II, I S. 903.
[3]) Ann. d. Phys. 8 S. 185 1902.

1. Elektrische Doppelschichten an den Oberflächen.
2. Eine spezifische Anziehung zwischen Leiter und Elektrizität, etwa wie sie von Helmholtz[1]) zur Erklärung der Metallkontaktpotentialdifferenzen annahm.
3. Die wohl zweifellos vorhandene elektrische Kraft zwischen den entweichenden Elektronen und ihren elektrischen Bildern an der Oberfläche.

Dazu mag in diesem Falle noch die Diffusion, sowie das elektrische und das magnetische Feld des Heizstroms kommen. In den beiden ersten Fällen wird die Grenzenergie mit der Natur des Oxyds sich verändern. Dieser Teil würde bewirken, dass die Stoffe sich nach der Spannungsreihe ordnen.

Der dritte Teil „die Bildkraft" ist ebenso wie die anderen Einflüsse an allen Stoffen gleich (über eine Ausnahme an Eisen vergl. S. 35) und würde daher die für das Kontaktpotential gefundenen Werte ohne ihre Reihenfolge zu ändern, gegen die wirklichen um einen konstanten Betrag heraufsetzen.

Die Verhältnisse, die sich aus diesen sogenannten „Thomson'schen Bildern" ergeben, kann man nun leicht rechnerisch verfolgen. Bezeichne e die Ladung eines Elektrons, a seinen Abstand von der Drahtoberfläche, so wird solange seine Geschwindigkeit klein gegen die Lichtgeschwindigkeit und der Abstand a klein gegen den Drahtradius ist, ein Elektron vom Draht mit der Kraft angezogen

$$F_1 = \frac{e^2}{4a^2} \qquad \textbf{11.}$$

Bezeichne ferner R den Radius des Zylinders, r den des Drahtes und p die Potentialdifferenz zwischen Draht und Zylinder, so ist die vom elektrischen Felde auf das Elektron ausgeübte Kraft

$$F_2 = \frac{e\,\varphi}{(r + a)\ln R/r} \qquad \textbf{12.}$$

[1]) „Erhaltung der Kraft" Ostwald's Klassiker No. I S. 35.

Aus der Gleichsetzung beider Kräfte finden wir die Dicke a der Schicht, innerhalb der die vom Draht ausgesandten Elektronen nicht mehr vom Feld zum Zylinder fortgeführt werden können.

$$a = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{e\ r\ \ln\ R/r}{\varphi}} \qquad \textbf{13.}$$

Bei den Dimensionen des benutzten Rohres wird:

für $\varphi = 20$ Volt $\quad a = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm

$\varphi = 100$ Volt $\quad a = 0{,}7$ „

Das sind Grössen, die bei weitem die molekularen Dimensionen übertreffen. Innerhalb dieser Schicht werden sich die Elektronen anhäufen und können dort, ohne dass wir es zu bemerken brauchen, auch bei Zimmertemperatur vorhanden sein.

Falls diese Schichtdicke kleiner als die freie Weglänge ist — was bei ungefähr einer halben Atmosphäre eintritt — kann man den Potentialsprung $\delta\varphi'$ berechnen, der die entweichenden Elektronen in gleichem Maasse wie die Schicht zurückhalten würde. Wenn a_0 den Abstand des Punktes bedeutet, von dem das Elektron ausgeht, ist:

$$e \cdot \delta\varphi' = \int_{a_0}^{a_1} \frac{e^2}{4\,a^2}\,da \qquad \textbf{14.}$$

$$\delta\varphi' = \frac{e}{4}\left|\frac{1}{a}\right|_{a_1}^{a_0} \qquad \textbf{14 a.}$$

Setzen wir $a_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ cm, also ungefähr gleich der Wirkungssphäre eines Moleküls, wird:

$$\delta\varphi' = 0{,}7 \text{ Volt}$$

Die aus den Konstanten B berechneten Potentialsprünge sind also etwa ½—1 Volt zu gross.

§ 19. Geschwindigkeit im Oxyd.

Die Geschwindigkeit der Elektronen im Metalloxyd,

die notwendig ist, den Potentialsprung $\delta\varphi$ durchsetzen zu können, ergibt sich aus:

$$\frac{m}{2} v^2 > e \cdot \delta\varphi$$

bei einem mittleren Wert von $\delta\varphi = 3$ Volt zu:

$$v > 10,\ 6.\ 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Man kann damit die Geschwindigkeit der Elektronen im Metall vergleichen, wie sie sich aus der Drudeschen Theorie ergeben. Drude[1]) setzt für die mittlere Energie eines Elektrons:

$$\frac{m}{2} v^2 = \alpha T$$

Wo $\alpha = \frac{3}{2} k = 2{,}02.10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Grad}}$ ist, daraus folgt für

$T = 1000^0$ C	$\bar{v} = 2{,}47.10^7$ cm/sec.
1500	2,93 „ „

Der Grössenordnung nach stimmen diese Werte mit den aus den Messungen berechneten auch insofern überein, als die Zahl der Elektronen im Metall, die die „kritische“ oder eine noch höhere Geschwindigkeit besitzen, notwendigerweise sehr klein sein muss gegen die überhaupt vorhandene Zahl. Also muss auch die mittlere Geschwindigkeit kleiner als die kritische sein.

§ 20. Austrittsgeschwindigkeit.

Über die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen wird bei diesen Betrachtungen garnichts ausgesagt. Man kann nur folgern, dass sie nach Verlassen des Metalls alle möglichen Geschwindigkeiten von 0 bis etwa zur Grössenordnung 10^8 cm/sec. haben können, dass aber die kleinen Geschwindigkeiten stark überwiegen müssen, sodass von einer Geschwindigkeitsverteilung nach dem Maxwell'schen Gesetz keine Rede sein kann. Eine obere Grenze ergibt sich daraus, dass nach I. Stark[2]) die Ionisierungsspannung für negative Elektronen im Queck-

[1]) L. c. S. 566.
[2]) Handb. d. Phys. IV, S. 500.

silberdampf 8 Volt beträgt. Die Energie der entwichenen Elektronen muss also kleiner sein, wie die, die sie bei einem freien Fall durch 8 Volt erlangen konnten, also $v < 17.10^7$ cm/sec.

Die mittlere[1]) Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen kann man genau berechnen. O. W. Richardson[2]) hat nämlich für die Energie die die Elektronen dem glühenden Metall entführen, die Formel abgeleitet:

$$U = n\left[1 + \frac{\Phi}{2RT}\right]\sqrt{\frac{2R^3T^3}{\Pi m}}\, e^{\frac{-\Phi}{RT}} \qquad 15$$

worin die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie in der oben benutzten Formel haben. Diese Gleichung ergibt sich ohne weiteres, wenn man die Zahl der entweichenden Elektronen mit ihrer kinetischen Energie $m(u^2 + v^2 + w^2)$ multipliziert. Dieser Energieverlust setzt sich aus zwei Teilen zusammen, der Arbeit, die beim Durchsetzen der Oberfläche geleistet wird und der lebendigen Kraft, die die bereits entwichenen Elektronen infolge ihrer Austrittsgeschwindigkeit noch enthalten. Diesem Gedanken von Richardson folgend, ergibt sich, wenn man Gleichung 15 mit der oben vielfach benutzten und bestätigten Formel 2 verbindet, für die gesamte Energie der Elektronenemission die Beziehung:

$$U = [1 + \frac{\Phi}{2RT}]N.\,2RT \qquad 16.$$

also:

$$U = N\Phi + N.\,2RT \qquad 17.$$

Hier ist der erste Teil, die beim Durchsetzen der Oberfläche geleistete Arbeit. Für die Energie eines einzelnen Elektrons nach seinem Austritt bleibt also:

$$\frac{m}{2}\bar{u}^2 = 2RT \qquad 18.$$

$$\bar{u} = 2\sqrt{\frac{RT}{m}} \qquad 19.$$

---

[1]) d. h: die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat.
[2]) L. c. S. 502, Form. 9.

Dies ergibt als mittlere Austrittsgeschwindigkeit:

bei	$T = 700^0$ C	$u = 2{,}50 \cdot 10^7$ cm/sec.
	1200	3,08 „
	1700	3,56 „

P. Lenard[1]) fand, dass von den Elektronen des Photoeffekts mit normalen Geschwindigkeitskomponenten bis zu 4.10^7 cm/sec. etwa 65—70 % austreten und gibt an, dass diese Zahl wahrscheinlich noch etwas zu klein ist. Dies kann man wohl als eine sehr gute Bestätigung obiger Rechnung ansehen.

§ 21. Energie und Emission.

Es ist noch von Interesse, die Energie, die die Elektronenemission eines glühenden Metalls mit sich führt, mit der Energie der Strahlungsemission zu vergleichen. Im folgenden ist nach obiger Formel und den in Tabelle IV mitgeteilten Messungen die Energie der Elektronenemission E für CaO berechnet, und mit der Strahlungsenergie S des schwarzen Körpers verglichen.

T	$E \frac{erg}{cm^2\ sec}$	$S \frac{erg}{cm^2\ sec}$	E/S
1050^0 C	$0{,}335.10^4$	$1{,}628.10^8$	0,002%
1500	$0{,}0911.10^8$	5,26.10	1,7 %
1700	$1{,}011.10^8$	8,07.10	12,5 %

Der erste Wert von E ist noch als ausgeprägter Sättigungsstrom beobachtet worden. Die beiden andern sind nach Formel 16 extrapoliert. Die Energie der Elektronenemission steigt sehr viel schneller als die Strahlungsenergie mit der Temperatur an, sodass sie bei 2000^0 C diese schon bedeutend übertreffen würde. Man wird also bei sehr hohen Temperaturen den Energieverlust eines Körpers abhängig von den Vorzeichen seiner elektrischen Aufladung finden müssen.

[1]) L. c. S. 184.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es werden die Abgabe negativer Elektrizität von cr. 20 glühenden Metalloxyden im Vakuum untersucht und die Zahl der Elektronen in der Volumeinheit sowie die Potentialsprünge an den Oberflächen berechnet.
2. Die Oxyden ordnen sich hinsichtlich der Potentialsprünge nach der Spannungsreihe.
3. Die elektropositiven Stoffe enthalten mehr freie negative Elektronen als die elektronegativen Stoffe. Die Arbeit, die ein Elektron beim Entweichen zu leisten hat, ist bei den elektropositiven Stoffen grösser.
4. Die zum Austritt eines Elektrons erforderliche Arbeit wird nur an der Oberfläche geleistet.
5. Die Geschwindigkeiten der Elektronen stehen im Einklang mit der Drude'schen Theorie und Beobachtungen von Lenard am Photoeffekt.
6. Die Energie der Elektronenemission wird mit der Strahlungsenergie verglichen.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregen und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Wehnelt ausgeführt, dem ich, ebenso wie Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Rubens, hierfür und für vielfache Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Inhaltsverzeichnis.

Seite.

I. Frühere Beobachtungen und Theorien . . . 3

Elektronenemission. – Sättigungsstrom. – Richardsons Formel. — Andere Theorien. — Metalloxyde.

II. Die Messungen 11

Gefäss. — Druck. — Temperatur. — Messungsfehler. — Schaltung. — Gang einer Messung. Störende Einflüsse.

III. Die Messungsergebnisse 25

Bestätigung der Formel. — Fehler der Konstantenbestimmung. — Die gemessenen Ströme. — Die berechneten Konstanten.

IV. Theoretische Betrachtungen 37

Sitz der Austrittsarbeit. — Die hemmenden Kräfte. — Geschwindigkeit im Oxyd. — Austrittsgeschwindigkeit. — Energie der Emission.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse 44

Lebenslauf.

Am 14. September 1882 wurde ich, Felix Hermann Ferdinand Jentzsch als Sohn des jetztigen Geheimen Bergrats Prof. Dr. Alfred Jentzsch zu Königsberg in Preussen geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1889 bis Ostern 1900 besuchte ich das Kgl. Wilhelms-Gymnasium meiner Vaterstadt, von Ostern 1900 bis 1902 das Kgl. Prinz-Heinrichs-Gymnasium zu Schöneberg bei Berlin.

Ich studierte bis Ostern 1904 an der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg Maschinenbau und war in dieser Zeit mehrfach in Fabriken praktisch tätig. Von Ostern 1904 bis Ostern 1908 besuchte ich die Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, wo ich ausser physikalischen Vorlesungen vornehmlich mathematische, geographische, astronomische und chemische hörte.

Ich besuchte in Charlottenburg die Vorlesungen und praktischen Übungen der Herren:

Grunmach, Heyn, Jolles, Josse, Kammerer, Lampe, E. Meyer, Paalzow, Paasche, Riedler, Roessler, Rubens, Slaby, Stavenhagen, H. Wedding.†

In Berlin besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren:

Bauschinger, Blasius, Drude †, v. Drygalski, Frobenius, Hettner, Jahn †, Knoblauch, Lehmann-Filhès, Penck, Planck, Pringsheim, v. Richthofen†, Riehl, Rubens, Scheiner, Schottky, H. A. Schwarz, Simmel, Warburg, Wehnelt.

Vom Herbst 1905 an nahm im physikalischen Institut an den Übungen für Geübtere teil, wobei ich vom Herbst 1906 bis Weihnachten 1907 vorliegende Arbeit fertigstellte. Das mündliche Examen bestand ich am 7. Mai 1908.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen wärmsten Dank aus.